

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad

Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
23 de Octubre de 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/127084 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C22C 38/18 (2006.01) E21B 19/06 (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01) E21B 19/10 (2006.01)
C21D 9/08 (2006.01) E21B 19/16 (2006.01)

(72) Inventores; e
(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
IZQUIERDO GARCIA, Alfonso [MX/MX]; Carretera México-Veracruz, Km 433.7, Via Jalapa, C.P. 91697, Veracruz, Ver. (MX). **QUINTANILLA CARMONA, Héctor Manuel** [MX/MX]; Carretera México-Veracruz, Km 433.7, Via Jalapa, C.P. 91697, Veracruz, Ver. (MX).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX2008/000054

(74) Mandatario: **RAMOS DE MIGUEL, César**; Olivares & Cia, S.C., Pedro Luis Ogazón 17, Col. San Ángel, México, D.F. 01000 (MX).

(22) Fecha de presentación internacional:
17 de Abril de 2008 (17.04.2008)

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
MX/A/2007/004600
17 de Abril de 2007 (17.04.2007) MX

(71) Solicitante: **TUBOS DE ACERO DE MEXICO, S.A.** [MX/MX]; Carretera México-Veracruz, Km 433.7, Via Jalapa, C.P. 91697, Veracruz, Ver. (MX).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: SEAMLESS STEEL PIPE FOR USE AS VERTICAL WORK-OVER SECTIONS

(54) Título: UN TUBO DE ACERO SIN COSTURA PARA LA APLICACIÓN COMO SECCIONES VERTICALES DE WORK-OVER

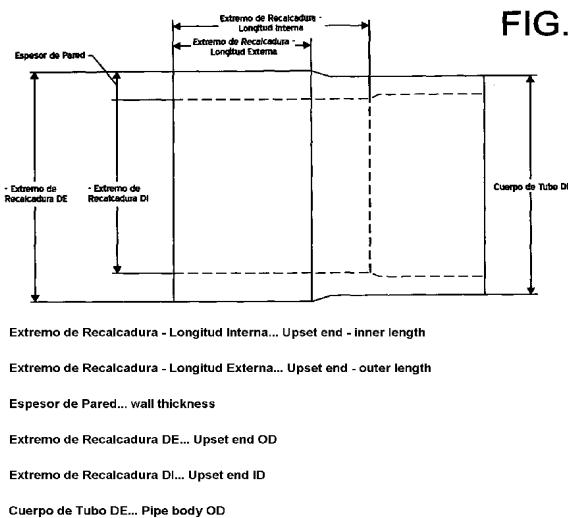


FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to seamless steel tubing for conditioning risers, said tubing comprising, in percentage by weight, 0.23-0.29 carbon, 0.45-0.65 manganese, 0.15-0.35 silicon, 0.90-1.20 chromium, 0.70-0.90 molybdenum, maximum 0.20 nickel, maximum 0.010 nitrogen, 0.0010-0.0030 boron, 0.010-0.045 aluminium, maximum 0.005 sulphur, maximum 0.015 phosphorus, 0.005-0.030 titanium, 0.020-0.035 niobium, maximum 0.15 copper, maximum 0.20 arsenic, maximum 0.0040 calcium, maximum 0.020 tin, maximum 2.4 ppm hydrogen, the remainder being iron and inevitable impurities. The geometry of the pipe is such that the ends thereof have increasing wall thickness and outer diameter, and the pipe has an elasticity limit of at least 620 MPa (90 ksi) throughout the length of the pipe body and at the pipe ends. The present invention also relates to methods for producing seamless steel piping for conditioning risers having an elasticity limit of at least 620 MPa (90 ksi) both in the pipe body and at the pipe ends.

[Continúa en la página siguiente]

WO 2008/127084 A2



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

- sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii))
- sobre el derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.17(iii))

Publicada:

- sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe

-
- (57) **Resumen:** La presente invención describe una tubería de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento que comprende en porcentaje en peso, carbono 0.23-0.29, manganeso 0.45-0.65, silicón 0. 1 5-0.35, cromo 0.90- 1.20, molibdeno 0.70-0.90, níquel 0.20 max, nitrógeno 0.010 max, boro 0.0010-0.0030, aluminio 0.010-0.045, azufre 0.005 max, fósforo 0.015 max, titanio 0.005 -0.030, niobio 0.020-0.035, cobre 0.1 5 max, arsénico 0.020 max, calcio 0.0040 max, estaño 0.020 max, hidrógeno 2.4 ppm max, el resto son hierro e impurezas inevitables, consistentes en una geometría en Ia que los extremos del tubo tienen un grosor de pared incrementado y diámetro externo y tienen un límite de elasticidad de por lo menos 620 M Pa (90 ks i) atraves de toa la longitud de un cuerpo de tubo y en extremos de tubo. La presente invención también describe métodos para fabricar una tubería de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento que tienen un límite de elasticidad de por lo menos 620 M Pa (90 ks i) tanto en un cuerpo de tubo como en extremos de tubo.

**UN TUBO DE ACERO SIN COSTURA PARA LA APLICACIÓN COMO
SECCIONES VERTICALES DE WORK-OVER**

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se relaciona con un tubo de acero sin costura para risers (columnas ascendentes) utilizados en operaciones de acondicionamiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los requerimientos para operar un pozo en el lecho marino involucran una pluralidad de sistemas y equipo que incluye risers (columnas ascendentes) de perforación, producción y acondicionamiento.

Un riser (columna ascendente) para taladrar es una tubería entre un dispositivo antierupción de lecho marino (BOP) y un carro flotante de barrenado que es una unidad de barrenado fijada de manera no permanente al lecho marino como una unidad de taladro, una unidad semisumergible o una unidad de gatos. Se supone que el carro flotante de barrenado sea la grúa de brazo móvil y su maquinaria asociada.

Un riser (columna ascendente) de producción es una tubería que transporta petróleo o gas que une una cabeza de pozo marino a una plataforma de producción o una plataforma de carga de tanque.

Un riser (columna ascendente) de acondicionamiento es una línea de flujo que se usa para realizar un

acondicionamiento de pozo, lo cual se realiza en un pozo existente y puede involucrar volver a evaluar la formación de producción, limpiar la arena de las zonas de producción, sustentación a chorro, reemplazo de equipo en el fondo del 5 pozo, profundización de pozos, acidificación o fracturación o mejoramiento del mecanismo de impulso.

En años recientes, dichas operaciones de acondicionamiento se han realizado cada vez más con el uso de tubería de carrete enrollada o continua como lo señala 10 US4281716 (Standard Oil Co. Indiana).

Sin embargo, de acuerdo con WO9816715 (Kvaerner Eng.), Hay varias ventajas al usar un solo tubo continuo cuando entra a un pozo petrolero o de gas vivo. Esto significa que el pozo no tiene que matarse, (es decir, un fluido pesado 15 no tiene que bombarse hacia la tubería de producción para controlar la zona de producción de petróleo o gas por el efecto de su presión hidrostática mayor). La tubería continua tiene la ventaja de también ser capaz de pasar a través de la tubería 20 por la que se está produciendo petróleo y/o gas, sin alterar la tubería del lugar.

Tomando en cuenta que los risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento están sujetos a desgaste y tensiones de carga además del ataque de la corrosión, es probable que las tuberías usadas en este ambiente tengan 25 propiedades de resistencia al desgaste y la corrosión para

lograr un buen desempeño, reducir ambos, el peso de la columna del riser (columna ascendente) y las cargas acodadas en la cabeza del pozo y la interfaz de la plataforma.

Asimismo, las tuberías necesitan tener un buen
5 desempeño de soldadura para ser soldadas a conectores
soldados para construir la columna.

OBJETO DE LA INVENCIÓN

Un primer objeto de la invención es proporcionar una
10 tubería de acceso sin costuras que va a ser utilizado como un
riser (columna ascendente) en operaciones de
acondicionamiento con un diseño químico y microestructura
específicos consistentes en una geometría en la que los
extremos del tubo tengan un grosor de pared y un diámetro
15 externo incrementados para reducir el peso de la columna de
riser (columna ascendente).

Un segundo objeto va a proporcionar un tubo de acero sin
costuras para la aplicación como un riser (columna ascendente)
de acondicionamiento con un diseño de química específico y
20 una microestructura consistentes en una geometría en la que
los extremos del tubo tienen un grosor de pared y un diámetro
externo incrementados para reducir las cargas de doblado en la
cabeza del pozo y en la interfaz de la plataforma.

Un tercer objeto de la invención es proporcionar un
25 método para fabricar un tubo de acero sin costuras para la

aplicación como un riser (columna ascendente) de acondicionamiento con un diseño químico y microestructura específicos consistentes en una geometría en la que los extremos del tubo tienen un grosor de pared y un diámetro 5 externo incrementados usando técnicas de alteración.

Un cuarto objeto de la invención es proporcionar un método para fabricar un tubo de acero sin costuras para la aplicación como un riser (columna ascendente) de acondicionamiento con un diseño químico y microestructura 10 específicos consistentes en una geometría en la que los extremos del tubo tienen un grosor de pared y un diámetro externo incrementados usando técnicas de mecanizado.

Un quinto objeto de la invención es proporcionar un método para fabricar un tubo de acero sin costuras para la 15 aplicación como un riser (columna ascendente) de acondicionamiento con un diseño químico y microestructura específicos consistentes en una geometría en la que los extremos del tubo tienen un grosor de pared y un diámetro externo incrementados capaces de garantizar las 20 características mecánicas para tener una alta resistencia al desgaste y a la corrosión y un buen desempeño de soldadura.

Asimismo, los tubos usados como risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento pueden volver a utilizarse, lo cual implica un ahorro.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra una modalidad preferida del riser (columna ascendente) de acondicionamiento de la presente invención con extremos recalcados.

- 5 La Figura 2 muestra una representación gráfica de los resultados de la prueba de Tracción (YS y UTS) de las secciones del cuerpo de tubería recalcadas del material en la condición de templado y revenido de las diferentes pruebas industriales.
- 10 La Figura 3 muestra una representación gráfica de los valores de dureza HRC de las secciones de cuerpo de cubería y recalcado que muestran el logro del porcentaje mínimo de transformación martensítica del material en la condición templada de la producción de ambas dimensiones.
- 15 Las Figuras 4 y 5 muestran una representación gráfica de los valores de dureza HRC de las secciones de recalcado y cuerpo de tubería que muestran la dispersión de lecturas de dureza individuales como una función de la ubicación a través del grosor (OD, MW & ID) del material en la condición de recalcadura de la producción de la dimensión WT de 7"OD x 20 17.5 mm WT y la dimensión WT de 8 5/8" OD x 15.9mm, respectivamente.
- 25 La Figura 6 muestra la representación gráfica de los resultados de la prueba de impacto CVN transversal a -20°C desde las secciones de recalcado y cuerpo del tubo de la

producción de ambas dimensiones que muestran la dispersión de valores de dureza individuales de acuerdo con la especificación del material en la condición templada.

La Figura 7 muestra el tamaño de grano austenítico 5 reportado en ASTM 9/10 en el cuerpo del tubo y ASTM 8/9 en el extremo recalcado.

La Figura 8 muestra fotomicrografos en sección transversal que muestran una microestructura constituida por martensita a través del grosor de pared de la sección del 10 cuerpo del tubo de material templado para Nital 2% en magnificación al 300X.

La Figura 9 muestra fotomicrografos en sección transversal que muestran una microestructura constituida por martensita en el extremo recalcado del material templado para 15 Nital 2% en magnificación 300X.

La Figura 10 muestra fotomicrografos en sección transversal, que muestran una microestructura constituida por martensita templada en el cuerpo del tubo del material templado y revenido para 2% de Nital en magnificación de 20 300X.

La Figura 10 muestra fotomicrografos en sección transversal, que muestran una microestructura constituida por martensita templada en el extremo recalcado del material templado y revenido para 2% de Nital en magnificación de 25 300X.

La Figura 12 muestra observaciones microestructurales de material templado en el cuerpo mecanizado del tubo y las zonas de extremo que relevan un tamaño de grano austenítico de 8/9 en ambas zonas medidas por el método de saturación de 5 acuerdo con ASTM E-112.

La Figura 13 muestra fotomicrografos en sección transversal que muestran una microestructura constituida por martensita a través del grosor de pared de la sección del cuerpo del tubo mecanizado de material templado para Nital 2% 10 en magnificación al 300X.

La Figura 14 muestra fotomicrografos en sección transversal que muestran una microestructura constituida por martensita a través del grosor de pared de la sección de extremo del tubo de material templado para Nital 2% en 15 magnificación al 300X.

La Figura 15 muestra fotomicrografos en sección transversal que muestran una microestructura constituida por martensita templada a través del grosor de la sección de cuerpo de tubería de material templado y revenido para 2% de 20 Nital en magnificación al 300X.

La Figura 16 muestra fotomicrografos en sección transversal que muestran una microestructura constituida por martensita templada a través del grosor de la sección de extremo de tubería de material templado y revenido para 2% de 25 Nital en magnificación al 300X.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención describe un tubo de acero sin costuras que va a usarse como riser (columna ascendente) en operaciones de acondicionamiento con un diseño químico específico y una microestructura que consiste en una geometría en la que los extremos del tubo tienen un grosor de pared y diámetro externo incrementados. El diseño de aleación se basa en requerimientos de alta resistencia. Las características principales de la composición química del tubo incluyen 0.23-0.28 % en peso de Carbono, 0.45 -0.65 % en peso de Mn, y otros elementos de aleación como Mo, y Cr para lograr el porcentaje requerido de transformación martensítica. Además, se usan elemento de microaleación como Ti y Nb como refinadores de grano. El bajo contenido de elementos residuales como S y elementos residuales como Cu y P se usan para evitar el problema de corrosión relacionado con la promoción de inclusiones y segregación en límites de grano que disminuyen el desempeño en la corrosión, el contenido de hidrógeno se mantuvo por debajo de 2.4 ppm para evitar cualquier problema relacionado con la inclusión de hidrógeno y el decremento del desempeño de la corrosión.

La ruta de producción para fabricar el tubo sin costuras recalcado para la aplicación del riser (columna ascendente) de Acondicionamiento, incluye los siguientes pasos: moldeado de acero (Barra de moldeado continua, laminado de tuberías sin

costura (proceso de MPM), recalcado de extremos de tubería, tratamiento térmico, pruebas destructivas (incluyendo microlimpieza, tamaño de grano austenítico, cálculo del porcentaje de transformación martensítica, pruebas de tracción, dureza, resistencia, SSC), control dimensional del cuerpo de tubería y extremos recalcados (diámetro externo, defecto de redondez, excentricidad, rectitud en bordes, diámetro interno, longitud), mecanizado de extremo de recalcado externo e interno, control dimensional (diámetro interno, diámetro externo y longitud de mecanizado), pruebas de arrastre en los extremos de recalcado, pruebas no destructivas (NDT) de extremos de recalcado, peso, medición y marcado, inspección visual de superficie externa, inspección UT del cuerpo del tubo e inspección UT de los extremos recalcados (sólo sección cilíndrica).

La ruta de producción para fabricar la tubería sin costuras de mecanizado para la aplicación de riser (columna ascendente) de Acondicionamiento incluye los siguientes pasos: moldeado de acero (Barra de moldeado continua), laminado de tuberías sin costura (proceso de MPM), tratamiento térmico, pruebas destructivas (incluyendo microlimpieza, tamaño de grano austenítico, cálculo del porcentaje de transformación martensítica, pruebas de tracción, dureza, resistencia, SSC), control dimensional del cuerpo de tubería (diámetro externo, defecto de redondez, rectitud en bordes, diámetro interno,

longitud), mecanizado de la superficie externa de toda la longitud de la tubería al programar la máquina de enrejado CNC con el fin de lograr las dimensiones finales en los extremos, control dimensional (diámetro interno, diámetro externo, defecto 5 de redondez, rectitud en bordes y longitud) del cuerpo de tubería y extremos de mecanizado, pruebas de arrastre en los extremos, pruebas no destructivas (NDT) de extremos, peso, medición y marcado, inspección visual de superficie externa, inspección UT de cuerpo del tubo mecanizado e inspección UT 10 de extremos (sólo sección cilíndrica).

La combinación de composición química y control estrecho de parámetros de tratamiento térmico permite lograr la microestructura adecuada después del templado y revenido con el fin de lograr propiedades mecánicas y pasar los 15 requerimientos de pruebas del Método A SSC descritos anteriormente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE MODALIDADES PREFERIDAS DE LA INVENCIÓN

20 La composición química del tubo de acero sin costuras de la presente invención comprende porcentaje en peso: carbono 0.23-0.29, manganeso 0.45-0.65, silicón 0.15-0.35, cromo 0.90-1.20, molibdeno 0.70- 0.90, níquel 0.20 max, nitrógeno 0.010 max, boro 0.0010-0.0030, aluminio 0.010-0.045, azufre 0.005 25 max, fósforo 0.015 max, titanio 0.005-0.030, niobio 0.020-

0.035, cobre 0.15 max, arsénico 0.020 max, calcio 0.0040 max, estaño 0.020 max, hidrógeno 2.4 ppm max, el resto son hierro e impurezas inevitables.

Una composición más preferida comprende: carbono 0.25-
5 0.28, manganeso 0.48-0.58, silicón 0.20-0.30, cromo 1.05-1.15,
molibdeno 0.80- 0.83, níquel 0.10 max, nitrógeno 0.008 max,
boro 0.0016-0.0026, aluminio 0.015-0.045, azufre 0.0030 max,
fósforo 0.010 max, titanio 0.016-0.026, niobio 0.025-0.030,
cobre 0.10 max, arsénico 0.020 max, calcio 0.0040 max, estaño
10 0.015 max, hidrógeno 2.0 ppm max, el resto son hierro e
impurezas inevitables.

Los tubos de acero sin costuras tienen una geometría, en
la que los extremos de los tubos tienen un grosor de pared y
diámetro externo incrementado, y las siguientes propiedades
15 mecánicas:

En la condición templada

90% de transformación martensítica cuando se evalúa de
acuerdo con la siguiente fórmula: HRCmin = (58 x %C) + 27

Tamaño de grano austenítico de acuerdo con el mínimo
20 de ASTM 5 o más fino

En la condición de templado y revenido

Prueba de Tracción Longitudinal (especímenes estándar
redondos cuando el grosor de pared es igual o mayor que 1" y
especímenes de tira longitudinal cuando el grosor de pared
25 está por debajo de 1").

Mínima Resistencia a la Tracción: 90ksi (620 MPa)

Máxima Resistencia a la Tracción: 105ksi (724 MPa)

Mínima Resistencia a la Tensión Última: 100ksi (690 MPa)

Mínimo Alargamiento ($L = 4D$): 18%

5 Proporción de Elasticidad a Tracción ≤ 0.92

Prueba Transversal Charpy (usando espécimen de 10x10 mm)

Energía Absorbida Individual Mínima: 30 Joules

Energía Absorbida Promedio Mínima: 40 Joules

10 Valor de Dureza Máximo: 25.4 Hrc (valor de acuerdo con API 5CT significa promedio por hilera)

Los criterios de aceptación de microlimpieza de acuerdo con ASTM E-45 A: A, B, C, D todos por debajo del 2

15 Cumplimiento con NACE, criterios de aceptación: Pasar prueba A del Método SSC A de acuerdo con NACE TM0177-2005, usando solución de prueba (A), prueba a 85%SMYS, periodo de prueba 720 horas.

La geometría del tubo de acero sin costuras de la presente invención y las características mecánicas se obtienen 20 por dos métodos de manufactura: recalcado y mecanizado.

El método de manufactura de recalcado comprende los siguientes pasos:

25 (a) proporcionar un tubo de acero que contiene una composición en porcentaje en peso de carbono 0.23-0.29, manganeso 0.45-0.65, silicón 0.15-0.35, cromo 0.90-1.20,

molibdeno 0.70- 0.90, níquel 0.20 max, nitrógeno 0.010 max, boro 0.0010-0.0030, aluminio 0.010-0.045, azufre 0.005 max, fósforo 0.015 max, titanio 0.005-0.030, niobio 0.020-0.035, cobre 0.15 max, arsénico 0.020, calcio 0.0040 max, estaño 5 0.020 max, hidrógeno 2.4 ppm max, el resto son hierro e impurezas inevitables, obtenidas por el proceso de laminado (proceso MPM);

- (b) recalcado de extremos de tubo;
- (c) austenitización entre 850-930°C de la longitud total 10 del tubo; y
 - (d) templado y revenido entre 630-720°C
 - (e) pruebas destructivas (incluyendo microlimpieza, tamaño de grano austenítico, cálculo del porcentaje de transformación martensítica, de acuerdo con la fórmula $HRC_{min} = (58 \times \%C) + 27$, tracción, dureza, resistencia, prueba SSC)
 - (f) control dimensional del cuerpo del tubo y extremos de recalcado (diámetro externo, defecto de redondez, excentricidad, rectitud, diámetro interno, longitud)
 - (g) mecanizado de extremo de recalcado externo e interno
 - 20 (h) control dimensional (diámetro interno, diámetro externo y extremo mecanizado)
 - (i) prueba de escurrido en los extremos recalcados
 - (j) pruebas no destructivas de extremos recalcados, calibración, medición, medición y marcado, inspección visual

de la superficie externa, inspección de UT del cuerpo de la tubería e inspección UT de extremos recalados.

El método de manufactura de recalado comprende los siguientes pasos:

- 5 (a) proporcionar un tubo de acero que contiene una composición en porcentaje en peso de carbono 0.23-0.29, manganeso 0.45-0.65, silicón 0.15-0.35, cromo 0.90-1.20, molibdeno 0.70- 0.90, níquel 0.20 max, nitrógeno 0.010 max, boro 0.0010-0.0030, aluminio 0.010-0.045, azufre 0.005 max,
10 fósforo 0.015 max, titanio 0.005-0.030, niobio 0.020-0.035, cobre 0.15 max, arsénico 0.020, calcio 0.0040 max, estaño 0.020 max, hidrógeno 2.4 ppm max, el resto son hierro e impurezas inevitables, obtenidas mediante el proceso de laminado (proceso MPM);
- 15 (b) tratamiento térmico de tuberías (austenitización entre 850-930°C la longitud total del tubo; y templado y revenido entre 630-720°C);
20 (c) pruebas destructivas (incluyendo microlimpieza, tamaño de grano austenítico, cálculo del porcentaje de transformación martensítica de acuerdo con la fórmula, tracción, dureza, resistencia, pruebas SSC);
 (d) control dimensional del cuerpo de tubería (OD, defecto de redondez, rectitud, ID, longitud);

- (e) mecanizado de la superficie externa de todo el largo de la tubería al programar el mecanizado de enrejado CNC con el fin de lograr las dimensionales en los extremos;
- (f) el control dimensional (ID, OD, defecto en la redondez, rectitud y longitud) del cuerpo de tubos y extremos de mecanizado
- (g) prueba de escurrido en los extremos, y
- (h) pruebas no destructivas (NDT) de extremos, calibración, medición y marcado, inspección visual de la superficie externa, inspección UT de cuerpo de tubería mecanizado e inspección UT de extremos mecanizados (sección cilíndrica solamente).
- Ambos métodos también se realizan al proporcionar una tubería de acero sin costuras con la composición preferida, como se divulga anteriormente.
- La tubería de acero sin costuras de la presente invención puede ser dividida en dos zonas. Como se muestra en la Figura 1, hay un grosor de pared incrementado y un extremo de diámetro con longitud interna y externa (recalcado de la zona mecanizada) y el cuerpo de tubería. Debido a una combinación de los métodos de manufactura y el diseño químico, tanto el cuerpo entero del tubo y los extremos tienen la misma límite de elasticidad de por lo menos 620 MPa (90 ksi) (YS) y a lo mucho 724 MPa (105 ksi), una Proporción de Elasticidad a Tracción no superior a 0.92, asimismo, la misma resistencia final a la

tracción (UTS) de por lo menos 690 MPa (100 ksi), alargamiento de por lo menos 18%, dureza Rockwell de a lo mucho 25.4 HRC (valor de acuerdo con API 5CT significa promedio por hilera) y resistencia a la corrosión (Cumplimiento 5 con NACE, criterios de aceptación: Pasar prueba de Método A SSC de acuerdo con NACE TM0177-2005, usando solución de prueba (a), haciendo pruebas a 85%SMYS, periodo de prueba 720 horas). Antes el Tamaño de Grano Austenítico es de 5 o menos. El producto después del proceso de tratamiento térmico 10 de templado debe cumplir con el Tamaño de Grano Austenítico previo (PAGS) es de 5 o menos una microestructura de por lo menos 90% de martensita en la condición templada.

Los tubos pueden utilizarse en servicio corrosivo y no corrosivo.

15 El diámetro nominal de los tubos que van a ser extremos recalcados puede ser desde 4 ½" hasta 10 ¾".

El diámetro nominal de los tubos cuyos extremos van a maquinarse desde 4 ½" a 18" debido a las instalaciones de manufactura.

20 El grosor de los tubos varía de 10 mm a 50 mm.

Ejemplos**Ejemplo 1**

Se realizaron dos pruebas de desarrollo industrial para dos dimensiones de tubos (8 5/8" OD x 15.9 mm WT y 7" OD x 5 17.5 mm WT). El diseño químico se muestra en la Tabla 1 y los rangos deseados de propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

| Elemento | Mínimo | Máximo |
|----------|--------|--------|
| C | 0.25 | 0.28 |
| Mn | 0.48 | 0.58 |
| Si | 0.20 | 0.30 |
| P | 0 | 0.010 |
| S | 0 | 0.0030 |
| Mo | 0.80 | 0.83 |
| Cr | 1.05 | 1.15 |
| Nb | 0.025 | 0.030 |
| Ni | 0 | 0.10 |
| Cu | 0 | 0.10 |
| Sn | 0 | 0.015 |
| Al | 0.015 | 0.045 |
| Ti | 0.016 | 0.026 |
| As | 0 | 0.020 |
| Ca | 0 | 0.0040 |

| | | |
|---|--------|--------|
| B | 0.0016 | 0.0026 |
| N | 0 | 0.008 |
| H | 0 | 2.0 |

Tabla 2

| Propiedad | Min | Max |
|--|----------------------------------|-------------------|
| Límite de Elasticidad EUL 0.5% (MPa) | 620 | 724 |
| Resistencia Final a la Tracción (MPa) | 690 | n/a |
| Proporción de Elasticidad a Tracción Ratio (Y/T) | | 0.92 |
| Alargamiento (%) (L=4D) | 18 | - |
| Energía absorbida individual a -20°C (J) | 30 | - |
| Energía Absorbida Promedio a -20°C (J) | 40 | - |
| Valor HRC Rockwell de Dureza (condición templada) | n/a | 25.4* |
| Microlimpieza (criterios de aceptación de acuerdo con ASTM E-45 A: A, B, C, D) | - | 2 |
| Corrosión | Periodo de prueba | Soluciones |
| Método NACE TM0177-2005 SSC - 85% SMYS | 720 hrs. | A |
| *valor API 5CT: = promedio por hilera | | |

La operación de manufactura de recalcado se realizó siguiendo los pasos de:

- a) Los extremos de tubería en la condición enrollada se calentaron hasta la temperatura de forjado adecuada 5 calentando la longitud de tubería calculada. La operación de recalcado ocurre a una temperatura mínima de 1000°C;
- b) Una vez que se logró el ciclo de calentamiento, los extremos de tubería se recalcaron con el dado apropiado y diseño de herramientas para cada dimensión particular;
- 10 c) Luego, se hizo la inspección de superficies de tuberías externas e internas después de cada golpe con el fin de encontrar cualquier posible defecto generado por la operación de recalcado.

Se tuvo consideración especial cuando se diseñó la curva 15 de calentamiento para usarse durante el proceso de tratamiento térmico en el horno de austenitización (860-940°C) y el horno de templado (640-720°C) para los extremos recalcados del producto de 8 5/8" OD. Después del proceso de tratamiento térmico por austenitización, la tubería debe entrar 20 al proceso de templado por encima de AC3 para garantizar la transformación a través de la pared garantizada. Después, para el producto 7"OD, se hicieron unos cuantos ajustes de tratamiento térmico en las curvas de calentamiento con base en los resultados obtenidos de la otra tubería OD de 8 5/8".

Las temperaturas reales del cuerpo de tubería y superficie externa de los extremos de recalcado se midieron con cuidado a través de las etapas de prueba justo en la entrada de las tuberías dentro de la cabeza de templado 5 usando un pirómetro manual además de los pirómetros de horno.

Después de los tratamientos térmicos, se realizó una caracterización mecánica. Desde el material templado, se calculó el porcentaje de transformación martensítica. Se 10 realizaron pruebas de tracción, dureza y resistencia en el material templado y revenido tanto en secciones de cuerpo de recalcado y de tubería. Se cumplió con las especificaciones; buena dureza, valores de límite de elasticidad de valores HRC templados de más de 92 ksi por debajo del máximo permitido 15 (25.4 HRC) y energía absorbida superior a 100 Joules en la temperatura especificada de -20°C.

También se realizaron pruebas exhaustivas destructivas de caracterización y corrosión SSC Método A (Prueba de Tracción Estándar NACE, TMO177-96).

20 Los resultados de homogeneidad en propiedades de tracción, dureza y resistencia son consecuencia de una microestructura muy homogénea a través de la pared tanto en el extremo de recalcado y en el cuerpo de tubería en la condición templada y revenida. Las Figuras 2 a 5 ilustran

varias representaciones gráficas de las propiedades mecánicas incluyendo la dureza.

Se midió en tamaño de grano austenítico en material templado mediante el método de saturación de acuerdo con 5 ASTM E-112. Como se muestra en la Figura 6, el tamaño de grano reportado en las muestras era de 9/10 en el cuerpo de la tubería el cual estaba por encima del tamaño requerido debido a que el mínimo requerido era de 5. Las muestras de recalcado mostraron un tamaño de grano de 8/9 y 9/10 cumpliendo con 10 las especificaciones ilustradas en la Figura 6.

La cara transversal al eje de enrollamiento se preparó metalográficamente y se grabó con Nital 2% para realizar observaciones microestructurales con un microscopio óptico. (Nital: Solución de 2% de ácido nítrico en alcohol etílico).

15 En muestras templadas, se observó una estructura martensítica en secciones OD, ID y MW a través del grosor logrando una transformación martensítica de más de 90% medida desde los valores de dureza HRC como se muestra en las Figuras 8 y 9.

20 En el material templado y revenido, se observó una microestructura constituida por martensita templada a través del grosor como se muestra en las Figuras 10 y 11.

Las microestructuras observadas en el material templado fueron principalmente martensíticas con una transformación 25 martensítica de más de 95% a través de todo el grosor de la

tubería tanto en el cuerpo de tubería y el recalado, lo cual indica que la temperatura a la que la tubería entró a la etapa de templado y el templado mismo fueron homogéneos. Por otro lado, las microestructuras observadas en el material templado,

5 la martensita templada estaba presente a través del grosor.

El material pasó la prueba A del Método SSC a 85%SMYS de acuerdo con NACE TM0177-96 alcanzando las 720 horas.

Resultados de Prueba de Corrosión de acuerdo con el

10

Método A de NACE

| Método A NACE TM-0177-96 | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|----------------|-------|-----------|------------------|------------|----------------|----------|------------------|-----------|--|
| | Muestra | Ubicación | Calor | Especimen | Diametro Inicial | PM Inicial | Diámetro Final | PH Final | Tensión Aplicada | Resultado | |
| | 98449 | Recalco | 19874 | A | 6.39 | 2.69 | 6.21 | 3.64 | 85 | NF* | |
| | 98449 | Recalco | 19874 | B | 6.42 | 2.69 | 6.33 | 3.62 | 85 | NF* | |
| | 98449 | Recalco | 19874 | C | 6.4 | 2.69 | 6.29 | 3.69 | 85 | NF* | |
| | 8448 | Cuerpo de tubo | 19874 | A | 6.36 | 2.66 | 6.24 | 3.53 | 85 | NF* | |
| | 8448 | Cuerpo de tubo | 19874 | B | 6.41 | 2.66 | 6.31 | 3.51 | 85 | NF* | |
| | 8448 | Cuerpo de tubo | 19874 | C | 6.4 | 2.66 | 6.29 | 3.52 | 85 | NF* | |
| | 98448 | Recalco | 19874 | A | 6.37 | 2.66 | 6.22 | 3.5 | 85 | NF* | |
| | 98448 | Recalco | 19874 | B | 6.37 | 2.66 | 6.2 | 3.5 | 85 | NF* | |
| | 98448 | Recalco | 19874 | C | 6.4 | 2.66 | 6.33 | 3.49 | 85 | NF* | |

*NF: No falló

15

Ejemplo 2

Se realizó una prueba de desarrollo industrial para una dimensión de tubo (8.26" OD x 44 mm WT y 9.97" OD x 41 mm WT). El diseño químico se muestra en la Tabla 1 y los rangos

deseados de propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 2 del Ejemplo 1.

La tubería se laminó en una condición de pared pesada.

El grosor de la pared era de aproximadamente 44 mm.

5 Después del laminado, se realiza el tratamiento térmico. Se hicieron consideraciones similares acerca de este paso como en el Ejemplo 1 para obtener a través de la transformación de pared.

10 Después del tratamiento térmico de las tuberías, la caracterización mecánica de detalle se realizó como en el Ejemplo 1. El control dimensional del diámetro externo (OD), defecto de redondez, diámetro interno (ID) y la longitud de tuberías fue realizado después de la inspección UT.

15 Con el fin de lograr dimensiones finales, la longitud completa del cuerpo de tubería se mecanizó desde la superficie externa la programar la máquina de enrejado CNC.

Una vez más, se realizó un control dimensional de tuberías después del mecanizado.

20 Para efectos de calidad, se hicieron inspecciones no destructivas de la sección de cuerpo de tubo recto usando UT automático y manual para los extremos cilíndricos.

Al igual que en el ejemplo 1, se realizó una caracterización mecánica, calculando el porcentaje de transformación martensítica desde el material templado. En el 25 material templado y revenido, se realizaron pruebas de

tracción, dureza y resistencia en ambos extremos mecanizados y secciones del cuerpo de la tubería. Se cumplieron las especificaciones; valores de buena durabilidad, límite de elasticidad de más de 94 ksi, valores HRC templados por debajo del máximo permitido (25.4 HRC) y energía absorbida por arriba de los 100 Joules en la temperatura especificada de -20°C.

También se realizaron pruebas de caracterización destructiva extendida y Método A SSC de corrosión (Prueba de 10 Tracción Estándar NACE, TMO177-96).

La homogeneidad en resultados de prueba de propiedades de tracción, dureza y resistencia son consecuencia de una microestructura muy homogénea a través de la pared en ambos extremos mecanizados y el cuerpo de tubería en la condición 15 templada y revenida.

Las observaciones microestructurales de material templado en el cuerpo mecanizado del tubo y las zonas de extremo relevan un tamaño de grano austenítico de 8/9 en ambas zonas medidas por el método de saturación de acuerdo 20 con ASTM E-112. El extremo modificado de la muestra analizada mostró un tamaño de grano de 8/9 cumpliendo con las especificaciones como se muestra en la Figura 12.

La cara transversal al eje de laminado se preparó de manera metalográfica y se grabó con Nital 2% para realizar

observaciones microestructurales con un microscopio óptico.
(Nital: Solución de 2% de ácido nítrico en alcohol etílico).

En la muestra templada, se observó una microestructura martensítica en secciones OD, ID y MW a través del grosor 5 logrando una transformación martensítica de más de 90% medidos a partir de los valores de dureza HRC como se muestra en las Figuras 13 y 14.

En el material templado y revenido, se observó una microestructura constituida por martensita templada a través 10 del grosor como se muestra en las Figuras 15 y 16.

El material pasó la prueba A del método SSC a 85% SMYS de acuerdo con NACE TM0177-2005 logrando las 720 horas.

REIVINDICACIONES

1.- Un tubo de acero sin costuras para risers (columnas ascendente) de acondicionamiento que comprende en porcentaje en peso, carbono 0.23-0.29, manganeso 0.45-0.65, 5 silicón 0.15-0.35, cromo 0.90-1.20, molibdeno 0.70- 0.90, níquel 0.20 max, nitrógeno 0.010 max, boro 0.0010-0.0030, aluminio 0.010-0.045, azufre 0.005 max, fósforo 0.015 max, titanio 0.005-0.030, niobio 0.020-0.035, cobre 0.15 max, arsénico 0.020 max, calcio 0.0040 max, estaño 0.020 max, 10 hidrógeno 2.4 ppm max, el resto son hierro e impurezas inevitables, que consiste en una geometría en la cual los extremos del tubo tienen un grosor de pared incrementado y un diámetro externo y que tiene un límite de elasticidad de por lo menos 620 MPa (90 ksi) a través de toda la longitud de un 15 cuerpo de tubo y en extremos de tubo.

2.- Un tubo de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento que comprende en porcentaje en peso, carbono 0.25-0.28, manganeso 0.48-0.58, silicio 0.20-0.30, cromo 1.05-1.15, molibdeno 0.80- 0.83, níquel 20 0.10 max, nitrógeno 0.008 max, boro 0.0016-0.0026, aluminio 0.015-0.045, azufre 0.0030 max, fósforo 0.010 max, titanio 0.016-0.026, niobio 0.025-0.030, cobre 0.10 max, arsénico 0.020 max, calcio 0.0040 max, estaño 0.015 max, hidrógeno 2.0 ppm max, el resto son hierro e impurezas inevitables que 25 consisten en una geometría en la cual los extremos del tubo

tienen un grosor de pared incrementado y diámetro externo y que tiene un límite de elasticidad de por lo menos 620 MPa (90 ksi) a través de toda la longitud de un cuerpo de tubo y en extremos de tubo.

5 3.- Un tubo de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las siguientes propiedades mecánicas en la condición templada 90% de transformación martensítica cuando se evalúa de acuerdo con la siguiente
10 fórmula: $HRC_{min} = (58 \times \%C) + 27$, tamaño de grano austenítico de acuerdo con el mínimo ASTM 5 o más fino en la condición templada y revenida, Prueba de Tracción Longitudinal (especímenes estándar redondos cuando el grosor de la pared es igual o superior a 1" y especímenes de columna
15 longitudinal cuando el grosor de pared está por debajo de 1"), por lo menos Resistencia a la Tracción de 620 MPa (90ksi), Máximo límite de elasticidad de 724 MPa (105ksi), Resistencia Final Mínima a la Tracción, 690 MPa (100 ksi), Alargamiento Mínimo ($L = 4D$), 18%, Proporción de Elasticidad a la Tracción
20 ≤ 0.92 , Prueba Charpy Transversal, Energía Absorbida Individual Mínima: 30 Joules, Energía Absorbida Promedio Mínima: 40 Joules, Valor de Dureza Máximo, 25.4 HRC (valor de acuerdo con API 5CT significa promedio por hilera), Criterios de aceptación de microlimpieza de acuerdo con ASTM
25 E-45 A: A, B, C, D todos por debajo de 2, pasar la prueba del

Método A de SSC de acuerdo con NACE TM0177-2005, usando solución de prueba (A), probar a 85% SMYS, periodo de prueba de 720 horas, en toda la longitud del cuerpo del tubo y en extremos de tubo.

- 5 4.- Un tubo acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde las siguientes propiedades mecánicas en la condición templada por lo menos 90% de transformación martensítica cuando se evalúa de acuerdo con
10 la siguiente fórmula: $HRC_{min} = (58 \times \%C) + 27$, tamaño de grano austenítico de acuerdo con el mínimo de 5 de ASTM o más fino en la condición templada y revenida, Prueba de Tracción longitudinal (especímenes estándar redondos cuando el grosor de pared es igual o mayor que 1" y especímenes de
15 columna longitudinal cuando el grosor de pared está por debajo de 1"), por lo menos una Resistencia a la Elasticidad de 620 MPa (90ksi), Máximo Límite de Elasticidad de 724 MPa (105ksi), una Resistencia Final Mínima a la Tracción, 690 MPa (100 ksi), un Alargamiento Mínimo ($L = 4D$), 18%, Proporción
20 de Elasticidad a Tracción ≤ 0.92 , Prueba Charpy Transversal, Mínima Energía Absorbida individual: 30 Joules, Mínima Energía Absorbida Promedio Mínima: 40 Joules, Máximo Valor de Dureza; 25.4 HRC (valor de acuerdo con API 5CT significa promedio por hilera), Los criterios de aceptación de
25 microlimpieza de acuerdo con ASTM E-45 A: A, B, C, D todos

por debajo de 2, Pasar la prueba A del Método SSC de acuerdo con NACE TM0177-2005, usando la solución de prueba (A), probar a 85%SMYS, periodo de prueba de 720 horas, en toda la longitud de un cuerpo de tubo y en extremos de tubo.

5 5.- Un método para fabricar un tubo de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento que tienen un límite de elasticidad de por lo menos 620 MPa (90ksi) tanto en un cuerpo de tubo como en extremos de tubo que comprenden los siguientes pasos de:

10 10 (a) proporcionar un tubo de acero que contiene una composición en porcentaje en peso de carbono 0.23-0.29, manganeso 0.45-0.65, silicón 0.15-0.35, cromo 0.90-1.20, molibdeno 0.70- 0.90, níquel 0.20 max, nitrógeno 0.010 max, boro 0.0010-0.0030, aluminio 0.010-0.045, azufre 0.005 max, 15 fósforo 0.015 max, titanio 0.005-0.030, niobio 0.020-0.035, cobre 0.15 max, arsénico 0.020 max, calcio 0.0040 max, estaño 0.020 max, hidrógeno 2.4 ppm max, el resto son hierro y purezas inevitables;

(b) recalcado de extremos de tubo;

20 20 (c) austenitización entre 850-930°C de la longitud total del tubo; y

(d) templado y revenido entre 630-720°C

6.- Un método para fabricar un tubo de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de

acondicionamiento de acuerdo con la reivindicación 5, que adicionalmente comprende los siguientes pasos:

- (e) pruebas destructivas (incluyendo microlimpieza, tamaño de grano austenítico, cálculo de porcentaje de transformación martensítica, tracción, dureza, resistencia, pruebas SSC)
- (f) control dimensional del cuerpo de tubería y extremos de recalcado (diámetro externo, fuera de redondez, excentricidad, rectitud, diámetro interno, longitud)
- 10 (g) mecanizado de extremo recalcado externo e interno
- (h) control de dimensión (diámetro interno, diámetro externo y extremo de mecanizado)
- (i) prueba de escurrido en los extremos de recalcado
- (j) pruebas no destructivas de extremos recalcados, calibración, medición y marcado, inspección visual de superficie externa, inspección UT de cuerpo de la tubería e inspección UT de extremos recalcados.
- 7.- Un método para fabricar un tubo de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento que tienen un límite de elasticidad de por lo menos 620 MPa (90ksi) tanto en un cuerpo de tubo y en extremos de tubo que comprenden los siguientes pasos de:
- (a) proporcionar un tubo de acero que contiene una composición en porcentaje en peso de carbono 0.23-0.29, manganeso 0.45-0.65, silicón 0.15-0.35, cromo 0.90-1.20,

molibdeno 0.70- 0.90, níquel 0.20 max, nitrógeno 0.010 max, boro 0.0010-0.0030, aluminio 0.010-0.045, azufre 0.005 max, fósforo 0.015 max, titanio 0.005-0.030, niobio 0.020-0.035, cobre 0.15 max, arsénico 0.020, calcio 0.0040 max, estaño 5 0.020 max, hidrógeno 2.4 ppm max, el resto son hierro e impurezas inevitables, obtenidas mediante el proceso de laminado (proceso MPM);

(b) tratamiento térmico de tuberías (austenitización entre 850-930°C la longitud total del tubo; y templado y revenido 10 entre 630-720°C);

(c) pruebas destructivas (incluyendo microlimpieza, tamaño de grano austenítico, cálculo del porcentaje de transformación martensítica, tracción, dureza, resistencia, pruebas SSC);

15 (d) control dimensional de cuerpo de tubería (OD, defecto de redondez, rectitud, ID, longitud); y

(e) mecanizado de la superficie externa de la longitud completa de la tubería al programar la máquina de enrejado CNC con el fin de lograr dimensiones finales en los extremos.

20 8.- Un método para fabricar un tubo de acero sin costuras para risers (columnas ascendentes) de acondicionamiento de acuerdo con la reivindicación 7, que adicionalmente comprende los siguientes pasos:

(f) control dimensional (ID, OD, defecto de redondez, rectitud y longitud) del cuerpo de tubería y extremos mecanizados;

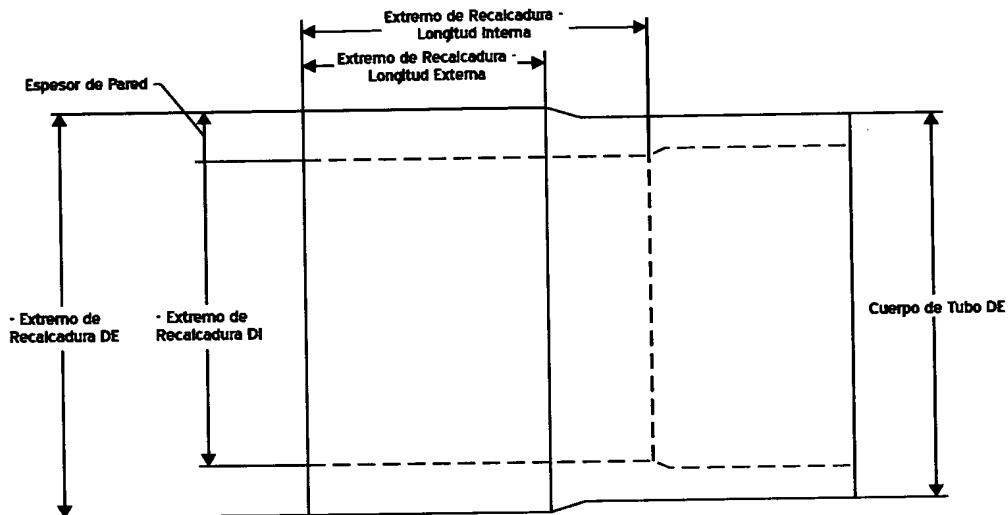
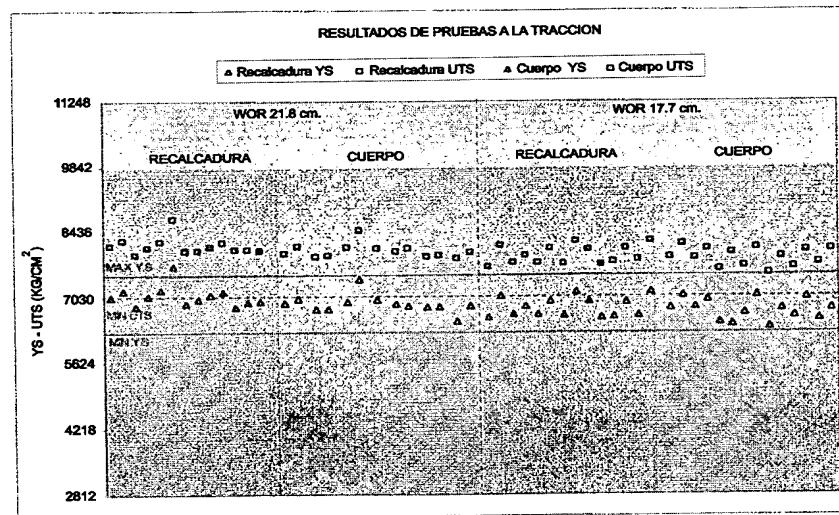
(g) prueba de escurrido en los extremos; y

5 (h) pruebas no destructivas (NDT) de extremos, calibración, medición y marcado, inspección visual de la superficie externa, inspección UT de cuerpo de tubería mecanizado e inspección UT de extremos mecanizados (secciones cilíndricas solamente).

10 9.- Un tubo de acero sin costuras para riser (columna ascendente) de acondicionamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material templado y revenido tiene una microestructura constituida por martensita templada a través del grosor, a través de toda la longitud de un cuerpo
15 de tubo y en extremos de tubo.

10.- Un tubo de acero sin costuras para riser (columna ascendente) de acondicionamiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el material templado y revenido tiene una microestructura constituida por martensita templada
20 a través del grosor, a través de toda la longitud de un cuerpo de tubo y en extremos de tubo.

1/7

**FIG. 1****FIG. 2**

27

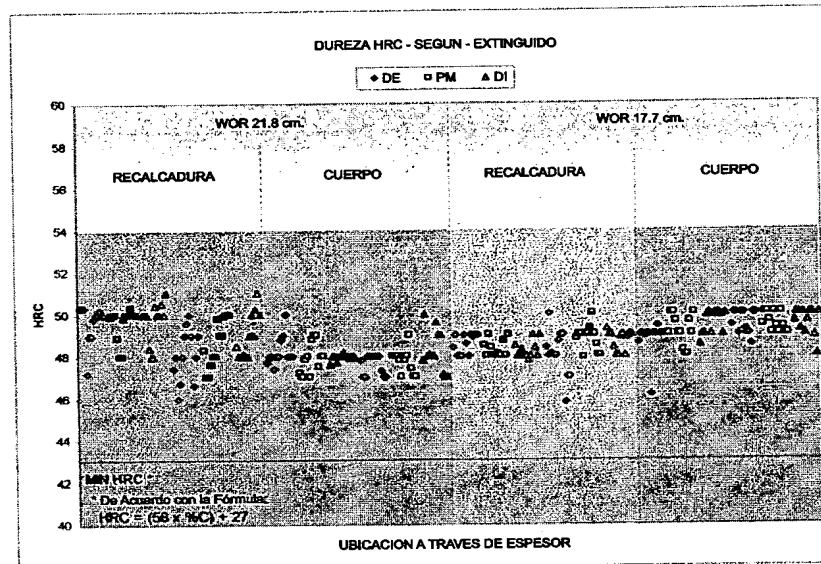


FIG. 3

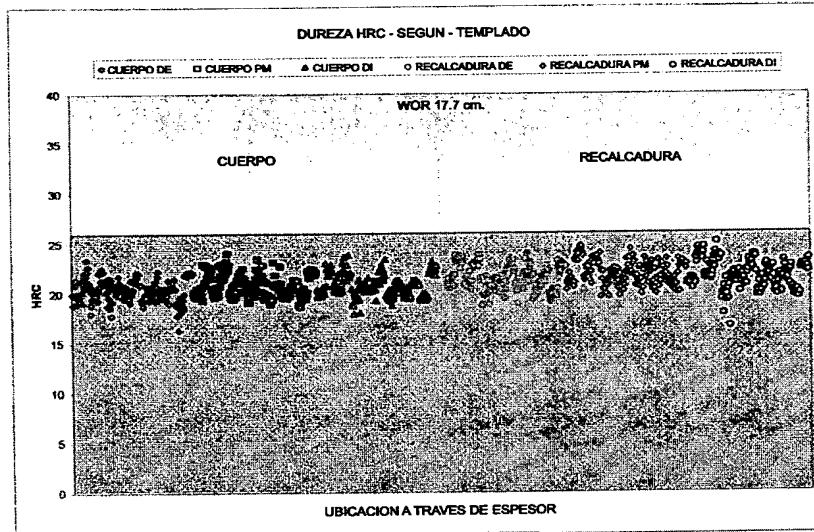
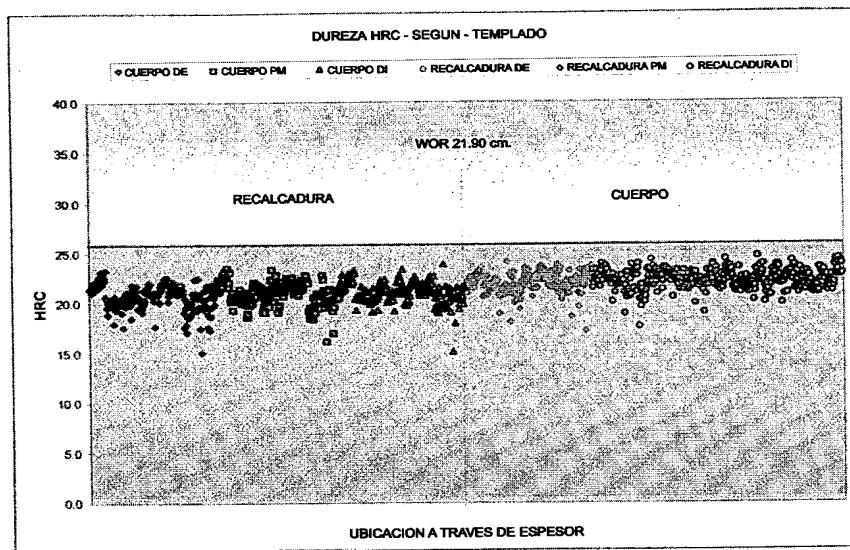
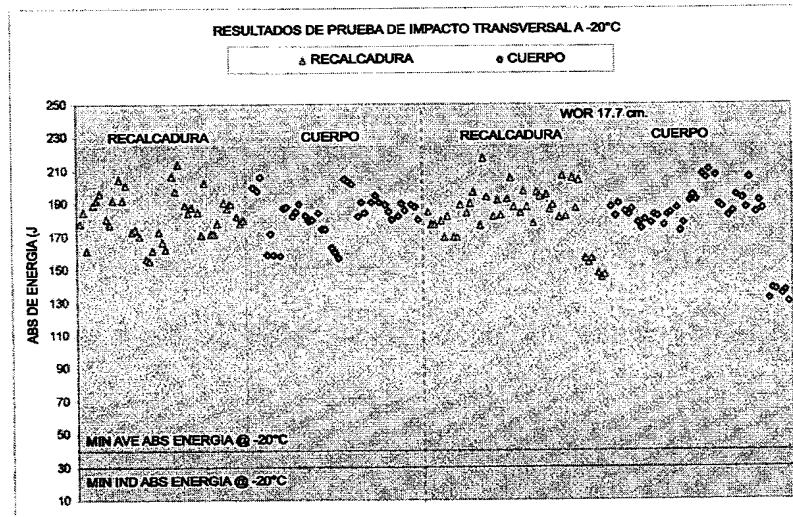


FIG. 4

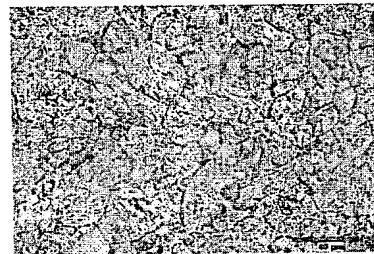
3/7

**FIG. 5****FIG. 6**

4/7

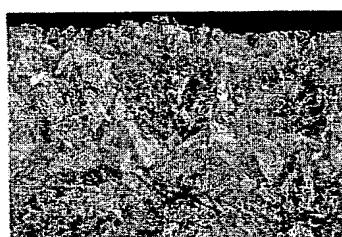


Cuerpo de Tubo - 9/10 ASTM

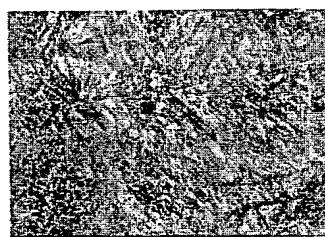


Extremo de Recalcadura - 8/9 ASTM

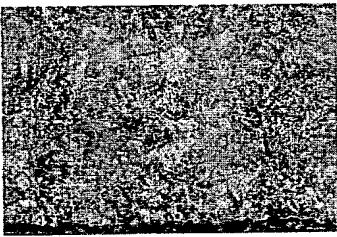
FIG. 7



DE

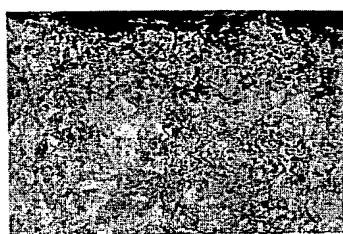


PM

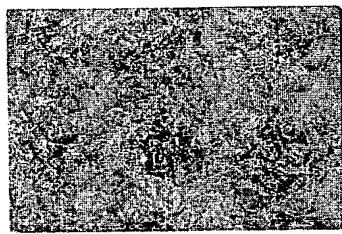


DI

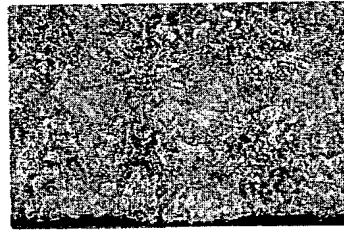
FIG. 8



DE



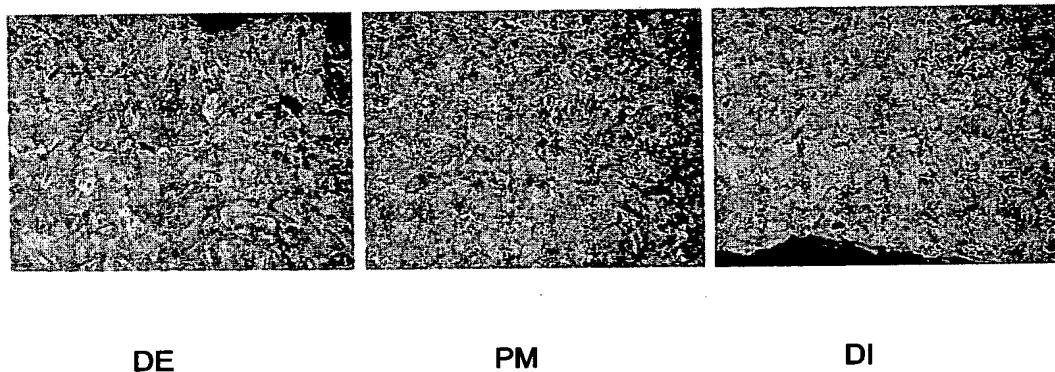
PM



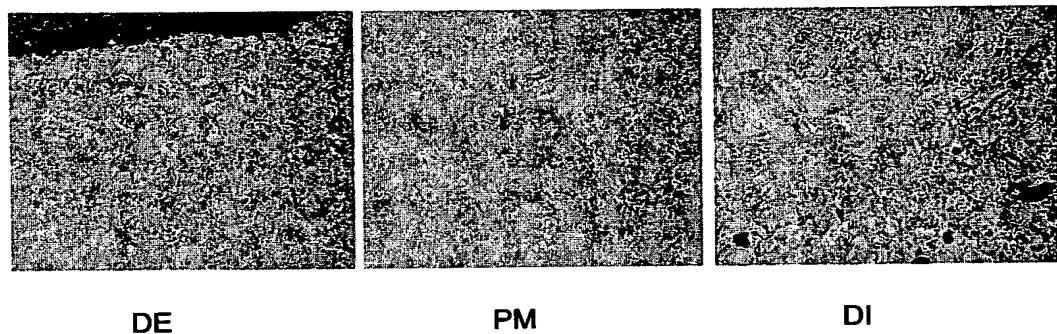
DI

FIG. 9

5/7



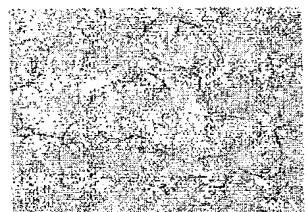
DE PM DI

FIG. 10

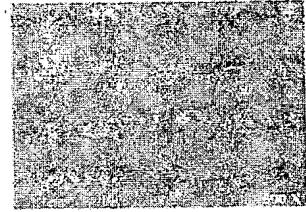
DE PM DI

FIG. 11

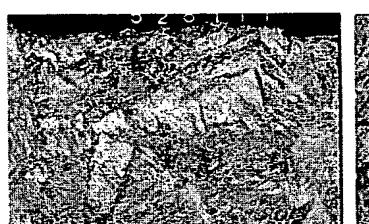
6/7



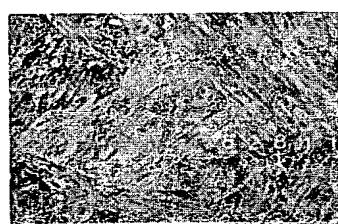
Cuerpo de Tubo Maquinado



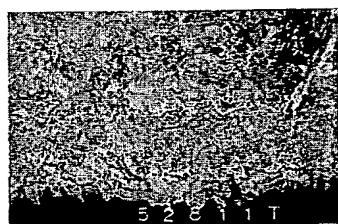
Extremo Modificado

FIG. 12

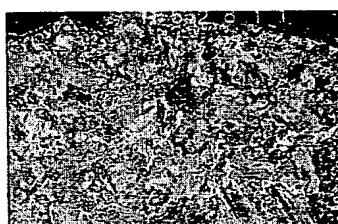
DE



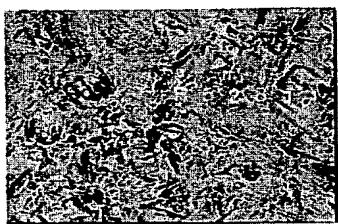
PM



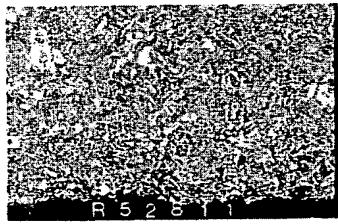
DI

FIG. 13

DE



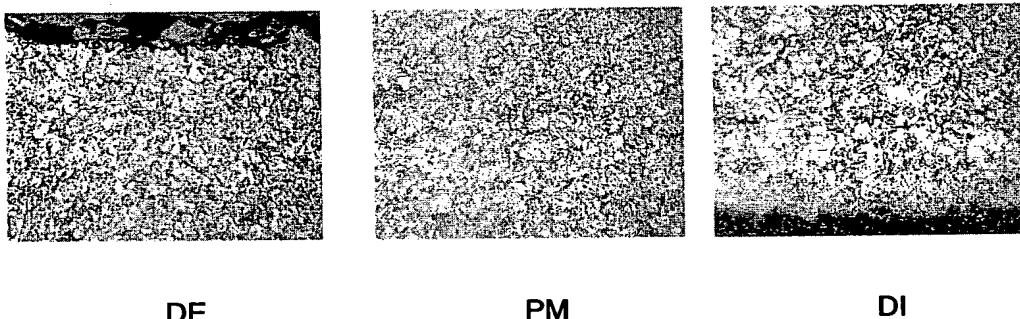
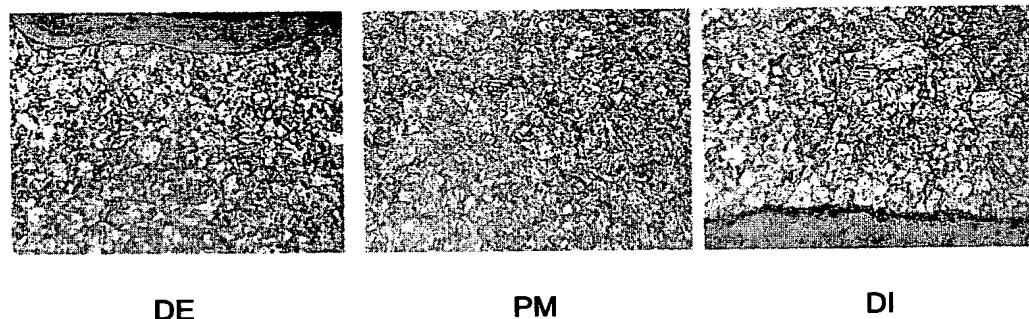
PM



DI

FIG. 14

77

**FIG. 15****FIG. 16**